

ATOMIC LAYER EPITAXY APPARATUS

Patent number: JP5234899

Publication date: 1993-09-10

Inventor: YAMAMOTO TATSUHARU; others: 01

Applicant: HITACHI LTD

Classification:

- international: H01L21/205; C23C14/32; C30B23/02; H01L21/203; H01L21/365; H01L33/00

- european:

Application number: JP19910236105 19910917

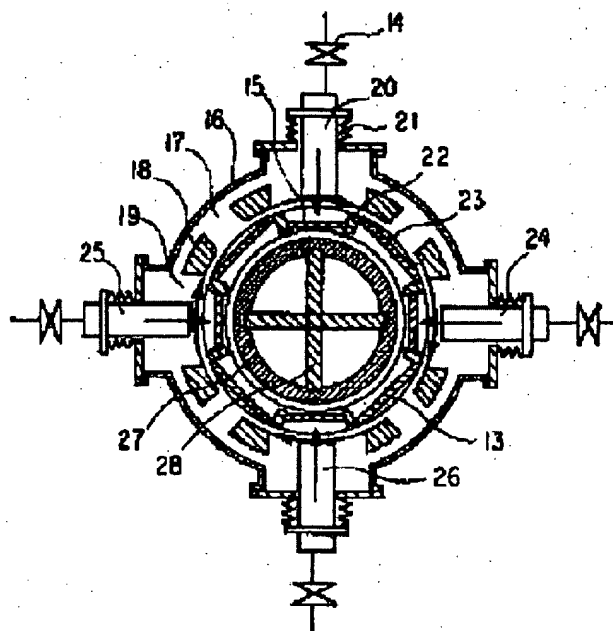
Priority number(s):

Abstract of JP5234899

PURPOSE: To reduce a volume of a vacuum chamber, to extremely effectively conduct an atomic layer epitaxy and to improve reliability.

CONSTITUTION: Gas cells 20, 24, 26, 25 are disposed in a vacuum chamber 16. Shapes of discharge ports of the cells 20, 24, 26, 25 are formed in a rectangular shape in which its long side is at least longer than a diameter of a substrate 15.

A gas diffusion plate is provided from gas introducing tubes of the cells 20, 24, 26, 25 to the ports. A plurality of the substrates 15 are rotatably moved perpendicularly to the diffusing directions of the cells 20, 24, 26, 25 to alternately irradiate the substrates 15 with a plurality of types of the gases from the cells 20, 24, 26, 25, thereby repeating an atomic layer epitaxy.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-234899

(43) 公開日 平成5年(1993)9月10日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205		7454-4M		
C 2 3 C 14/32		7308-4K		
C 3 0 B 23/02		9040-4G		
H 0 1 L 21/203	M	8422-4M		
21/365		7454-4M		

審査請求 未請求 請求項の数6(全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-236105

(22) 出願日 平成3年(1991)9月17日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 山本 立春

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 右田 雅人

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

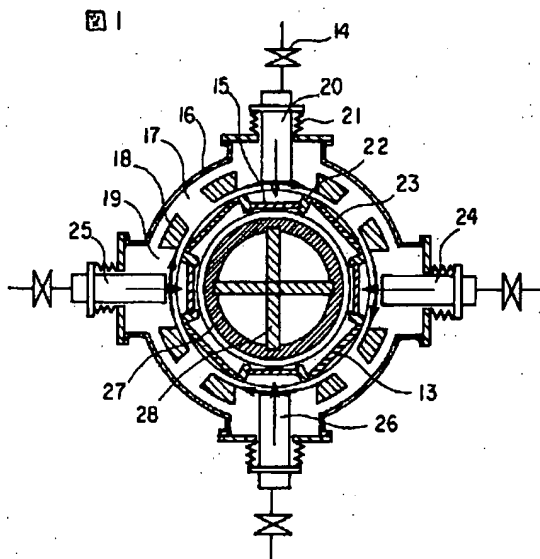
(74) 代理人 弁理士 中村 純之助 (外1名)

(54) 【発明の名称】 原子層エピタキシー装置

(57) 【要約】

【目的】 真空チャンパの容積を小さくし、原子層エピタキシーを極めて効率良く行ない、かつ信頼性を向上する。

【構成】 ガスセル20、24、26、25を真空チャンパ16内に配置し、ガスセル20、24、26、25の吐出口の形状を長辺が少なくとも基板15の直径よりも長い長方形とし、ガスセル20、24、26、25のガス導入管7から吐出口までの間にガス拡散板8を設け、複数の基板15をガスセル20、24、26、25の拡散方向に対し直角方向に回転移動し、基板15上に複数種の原料ガスをガスセル20、24、26、25から交互に照射して、原子層エピタキシーを繰り返す。



15-----基板

16-----真空チャンパ

20, 24, 25, 26-----ガスセル

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に複数種の原料ガスをガスセルから交互に照射して、原子層エピタキシーを繰り返す原子層エピタキシー装置において、上記ガスセルを真空チャンパ内に複数配置し、上記ガスセルの吐出口の形状をほぼ長方形とし、上記ガスセルのガス導入管から上記吐出口までの間にガス拡散板を設け、複数の上記基板を上記ガスセルの拡散方向に対し直角方向に回転移動することを特徴とする原子層エピタキシー装置。

【請求項2】上記ガスセルから供給される上記原料ガスを、成長中において一定流量に保持することを特徴とする請求項1記載の原子層エピタキシー装置。

【請求項3】ドーパントガスが供給されるガスセルを設置したことを特徴とする請求項1記載の原子層エピタキシー装置。

【請求項4】上記ガスセルにヒータを設けたことを特徴とする請求項1記載の原子層エピタキシー装置。

【請求項5】上記原料ガスが有機金属ガスであることを特徴とする請求項1記載の原子層エピタキシー装置。

【請求項6】複数種の上記原料ガスを1つの上記ガスセルから上記基板に照射することを特徴とする請求項1記載の原子層エピタキシー装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は化合物半導体等の原子層エピタキシーによる超格子構造の形成、周期的な異種材料の積層、原子層ドーピングによる高濃度のドーピングまたは薄膜を成長させるための原子層エピタキシー装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、セルフリミティング機構を利用した原子層エピタキシーによる超格子構造の形成、周期的な異種材料の積層に用いられる原子層エピタキシー装置（たとえば、特開昭62-222628号公報、特開昭63-136616号公報）は、図7に示すような基本構成となっている。すなわち、真空チャンパ46内は真空排気装置49と液体窒素温度に冷却されたシュラウド44とによって、超高真空中に維持されている。真空チャンパ46にはヒータ43を備えたガスセル41a～41cが設置されており、ヒータ43はガスセル41a～41c内の原料ガスの熱分解を行ない、ガスセル41a～41cから供給される原料ガスの流量はマスフローコントローラおよびバルブ42によって制御される。ガスセル41a～41cに対向して基板47が配置されている。また、ガスセル41a～41cの吐出口近傍に分子線を遮断するためのシャッタ45が備えられている。一方、基板47は基板ヒータ48によって適当な結晶成長温度に加熱され、面内の温度および膜厚の均一性を得るため、基板ヒータ48は自転運動を行なう。

【0003】この原子層エピタキシー装置においては、

2

各ガスセル41a～41cのバルブ42の開閉、シャッタ45の開閉を制御することによって原子層エピタキシーが行なわれる。すなわち、ガスセル41aのバルブ42、シャッタ45を開にし、第1種の原料ガスを基板47に照射して1原子層を成長させた後、ガスセル41aのバルブ42、シャッタ45を閉じる。つぎに、真空チャンパ46内に残留する原料ガスを排気したのち、ガスセル41bのバルブ42、シャッタ45を開き、第2種の原料ガスを基板47に照射する。このように、第1種、第2種の原料ガスを交互に照射しながら原子層エピタキシーを行ない、超格子構造を形成していく。また、ドーピングを行なう場合は、ドーパントガスを第1種の原料ガスと第2種の原料ガスとを照射する間に、ガスセル41cによって照射するか、第1種、第2種の原料ガスのいずれかと同時に照射する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この原子層エピタキシー装置においては、基板47の全面にわたって分子線をできるだけ均一な強度分布で照射するためには、基板47とガスセル41a～41cの吐出口との距離を長く取る必要があるから、真空チャンパ46の容積も大きくなる。また、基板47とガスセル41a～41cの吐出口との距離が長くなると、基板47に直接照射される分子線の比率は小さくなり、ガスセル41a～41cから射出されたほとんどの原料ガスは実際に基板47上での成長には寄与せず、余剰ガスとして排気しなければならない。したがって、真空排気装置49には排気流量の大きいものが必要になるばかりでなく、原料ガスを切り換える際に余剰ガスを排気するための排気時間が長くなる。また、1回の成長で1枚の基板47しか処理できない。このため、原子層エピタキシーの効率が低い。さらに、原料ガスを切り換える度にバルブ42の開閉動作とシャッタ45の開閉動作とが必要のため、積層回数を多くしたり、また開閉動作の速度を早くすると、故障の原因となり、またバルブ42、シャッタ45の開閉動作の際に、ガス流量のオーバーシュート、アンダーシュートが生ずるから、安定なガス流量制御が困難になるので、信頼性が低い。

【0005】この発明は上述の課題を解決するためになされたもので、真空チャンパの容積を小さくすることができ、原子層エピタキシーを極めて効率良く行なうことができ、かつ信頼性の高い原子層エピタキシー装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、この発明においては、基板上に複数種の原料ガスをガスセルから交互に照射して、原子層エピタキシーを繰り返す原子層エピタキシー装置において、上記ガスセルを真空チャンパ内に複数配置し、上記ガスセルの吐出口の形状をほぼ長方形とし、上記ガスセルのガス導入管が

3

ら上記吐出口までの間にガス拡散板を設け、複数の上記基板を上記ガスセルの拡散方向に対し直角方向に回転移動する。

【0007】この場合、上記ガスセルから供給される上記原料ガスを、成長中において一定流量に保持するしてもよい。

【0008】また、ドーパントガスが供給されるガスセルを設置してもよい。

【0009】また、上記ガスセルにヒータを設けてもよい。

【0010】また、上記原料ガスを有機金属ガスとしてもよい。

【0011】また、複数種の上記原料ガスを1つの上記ガスセルから上記基板に照射してもよい。

【0012】

【作用】この原子層エピタキシー装置においては、基板をガスセルの拡散方向に対し直角方向に移動させることにより、基板全面にわたり均一な強度の分子線を照射することができるから、ガスセルと基板との距離を短くすることができ、また基板の回転により原料ガスを切り換えることができるから、バルブ、シャッタの開閉動作が必要なくなる。

【0013】

【実施例】以下、この発明を実施例により詳細に説明する。

【0014】図1はこの発明に係る原子層エピタキシー装置を示す平断面図、図2は図1に示した原子層エピタキシー装置の正断面図、図3は図1に示した原子層エピタキシー装置の一部を示す平断面図、図4は図1に示した原子層エピタキシー装置の一部を示す正断面図である。円筒状の真空チャンバ16の上部に基板回転機構29が設置され、基板回転機構29によって基板保持体13が回転される。基板保持体13に基板ホルダ22および基板ホルダ22の間に配置されたシールド板23が取り付けられ、基板ホルダ22に複数の基板15がそれぞれ保持されている。また、基板保持体13と円筒状のシュラウド18の内壁との間には干渉しない程度のわずかな隙間が設けられている。ガスセル20、24、26、25はベローズ21を介して真空チャンバ16の側面に取り付けられ、ガスセル20、24、26、25と基板15との距離を選択できるようになっている。シュラウド18の側面にガスセル20、24、26、25を基板15に直接対向させるためのガスセル導入口19が設けられている。また、シュラウド18には各ガスセル導入口19の間に排気口17が設けられている。円筒状の加熱面を持つ基板ヒータ27は真空チャンバ16の中央に配置されたヒータ保持部材28によって保持され、基板ヒータ27は回転する基板15を背面から輻射加熱する。ここで、基板ヒータ27は基板15とともに回転させる必要がないので固定である。また、真空チャンバ1

4

6に放出された原料ガスおよび真空チャンバ16の内部の構成部材からの放出ガスは、真空チャンバ16の下部の排気口30に接続されたターボ分子ポンプ、ディフュージョンポンプ等の排気流量が大きくかつ到達圧力が低い真空排気装置31によって真空チャンバ16の外部に排気される。さらに、ガスセル20、24、26、25の吐出口の形状は長辺が少なくとも基板15の直径よりも長い長方形であり、原料ガスはバルブ14およびガス導入管7を通過後、内部にガス拡散板8が配置され、ガスシールド板3で囲まれたガス拡散ゾーンを通過して放出される。ガス拡散ゾーンを通過した際の分子線の強度分布はガス拡散板8によって縦方向になだらかな分布となり、基板15にはほぼ均一に照射される。熱分解が必要な原料ガスの場合は、このガス拡散ゾーンをヒータ5によって所定の熱分解温度以上に加熱する。ヒータ5の外側には熱シールド板4が設けられている。

【0015】この原子層エピタキシー装置によって第1種～第4種の原料ガスを交互に照射しながら原子層エピタキシーを行なうには、基板保持体13を図1の時計方向に一定速度（原料原子の基板15の表面への付着とマイグレーションのための時間が最も大きい原料種において、その時間を十分に取ることができる速度）で回転した状態で、ガスセル20、24、26、25に供給するガス流量を一定に保持し、ガスセル20、24、26、25から基板15に第1種～第4種の原料ガスを照射する。ここで、基板15はガス分子線の拡散方向と直角な方向に移動するから、基板15の全面にわたって分子線を均一な強度分布で照射することができ、シュラウド18の壁面と基板15およびシールド板23によって形成される略閉空間の圧力は平衡状態となる。さらに、基板15に直接照射されなかった余剰ガスと基板15の表面から再放出されたガスはシュラウド18の壁面に付着するか、ガスセル20、24、26、25とシュラウド18との隙間から放出され、真空排気装置31によって排気される。また、シールド板23は真空チャンバ16の中央部への原料ガスの周り込みを防ぐ。さらに、シュラウド18には各ガスセル導入口19の間に排気口17が設けられているから、基板15がガスセル20、24、26、25に対向しながら回転する過程で、基板15の表面上に残留する原料ガスを排出することができるので、各原料ガス間の相互汚染を防止することができる。

【0016】この原子層エピタキシー装置においては、図7に示す原子層エピタキシー装置のように、基板15に対するガス分子線の強度分布の均一性を確保するための適当な拡散空間を必要としないから、基板15とガスセル20、24、26、25の先端との距離を充分小さくすることができるので、真空チャンバ16の容積を小さくすることができるばかりでなく、基板15に直接照射されない余剰ガスが少なくなるため、ガスセル20、24、26、25に供給された原料ガスの大半は薄膜の

5

成長に寄与することになる。したがって、原子層エピタキシー的な成長を行なう場合は、原理的には1原子層分程度という極めてわずかな原料ガス供給量で済む。このことは、シュラウド18の壁面と基板15およびシールド板23によって形成される略閉空間の圧力を低い状態に維持し、成長中の薄膜への不純物の混入を少なくするためには極めて重要である。また、成長に無関係なガスによって基板15の面上での原料原子の付着や結晶化が阻害されにくくなるため、低い成長温度でも結晶欠陥が少ない良質な薄膜を得ることに繋がる。

【0017】また、この原子層エピタキシー装置においては、成長に寄与しない余剰ガスの比率を非常に小さくすることができるので、原料ガスの切換時間を短くすることができるとともに、複数の基板を同時に処理することができるため、原子層エピタキシーを極めて効率良く行なうことができる。ここで、図1等に示した原子層エピタキシー装置の成膜効率と図7に示した原子層エピタキシー装置の成膜効率とを比較してみる。所定の膜厚になるまでの原料ガスの切換回数をS、図7に示した原子層エピタキシー装置における第1種の原料ガスの照射時間を T_1 、第2種の原料ガスの照射時間を T_2 、また原料ガスの切換の際に要する残留ガスの排気時間を T_3 とし、 $T_1 > T_2$ とすると、図7に示した原子層エピタキシー装置の場合の成長はシリーズに行なわれるため、所定の膜厚を得るに要する時間は基板1枚当たり $S(T_1 + T_2 + 2T_3)$ となる。一方、図1等に示した原子層エピタキシー装置において、照射時間を長く取る必要のある第1種の原料ガスの照射時間 T_1 に合わせて基板15の回転速度を設定し、基板15を次のガスセル20、24、26、25に対向させるまでの時間を T_4 、原子層エピタキシー装置内の基板15の設置枚数をKとすると、所定の膜厚を得るに要する時間は基板1枚当たり $S\{K(T_1 + T_4)\} / K = S(T_1 + T_4)$ となる。すなわち、 $S\{T_2 + (2T_3 - T_4)\}$ の時間が削減できる。たとえば、格子定数が5.6Å程度の3-5族のGaAsや2-6族のZnSeの場合、原子層エピタキシーによって1μmの膜厚を得るには、1800回程度の原料ガスの切り換えを行なう必要があるため、削減できる時間は非常に大きい。すなわち、かりに $S=1800$ 回、 $T_2=7$ s、 $T_3=10$ s、 $T_4=1$ sとすると、基板1枚当たり14.5hの時間が削減できる。また、図1等に示した原子層エピタキシー装置では、基板保持体13の回転速度は照射時間を最も長く取る必要のある原料ガスの照射時間で律速されているため、原料ガスの種類が増えても処理速度は増加しないという利点がある。

【0018】なお、この発明に係る原子層エピタキシー装置は、異種原子の付着係数に比べ同一原子の付着係数ははるかに小さく、原子層単位での交互の積層が可能な原料種であれば、有機物、無機物にかかわらず効率的な原子層エピタキシーが可能である。また、原子層ドー

6

ピングについても同様であるため、ドーピング温度の制御性が向上するばかりでなく、高濃度のドーピングも可能である。

【0019】つぎに、この発明に係る原子層エピタキシー装置による結晶成長方法について2-6族化合物半導体を例に説明する。

【0020】2族元素であるZn、Cdと6族元素であるSe、S、Teとの組合せからなるワイドバンドギャップの化合物半導体は、直接遷移型のバンド構造を持ち、電子線、レーザー光の照射によって比較的容易に0.4~0.5μmの短波長光を取り出すことができる。また、構成元素の組成制御により、禁制帯幅を1.5~3.8eVの範囲で変えることができること等から、高効率の短波長可視発光素子材料としての応用が期待されている。たとえば、発光ダイオードの場合は、図5に示するような素子構造が考えられる。図5において、基板15にはn型GaAsを用い、n型層34にはZnSeに3族元素のGaをドーピングしたものを用い、p型層33にはZnSeに5族元素のNをドーピングしたものを用い、これらを順次成長させ、電極32を設ける。また、半導体レーザーの場合は、図6に示すような基本構造が考えられる。一例として「光学、第20巻、第4号、216~217頁(1991)」に記載されている理論的発振波長が0.52μmの半導体レーザーへの応用について説明する。図6において、基板15にはn型GaAsを用い、n型クラッド層39にはZnSSeの混晶に3族元素のGaをドーピングしたものを用い、活性層38にはZnSTeの混晶を用い、p型クラッド層37にはZnSSeの混晶に5族元素のNをドーピングしたものを用い、これらを順次成長させて、ダブルヘテロ構造を形成し、電極36を設ける。このような3元の混晶によって各層を形成するのは、GaAsの基板15との格子整合性を得るためであり、n型クラッド層39のZnSSeにおいてSとSeとの組成比を6:94、活性層38のZnSTeにおいてSとTeとの組成比を65:35、p型クラッド層37のZnSSeにおいてSとSeとの組成比を6:94とすることが望ましい。ここで、たとえば2族元素であるZnの原料としてDMZ、6族元素であるSe、S、Teの原料としてはDMS₂Se、DMS₂S、DMTe等の有機金属ガスを用いて、各ガスセルで熱分解した上で基板15に照射する。n型のドーパントであるGaの原料としてTMG等の有機金属ガスを用い、p型のドーパントであるNの原料としてはNH₃ガスを用い、各ガスセルで熱分解した上で基板15に照射する。

【0021】以上説明したような発光ダイオードあるいは半導体レーザーをこの発明に係る原子層エピタキシー装置によって、どのように成長させるかについて以下に説明する。

【0022】上記の発光ダイオードの場合、n型層34

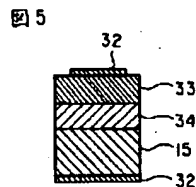
7

の成長時は、DMZはガスセル20から、DMSeはガスセル26から、TMGはガスセル24から熱分解した上で、基板15に照射する。ここで、DMZとDMSeとの流量比は1:1程度に維持する。つぎに、p型層33の成長時は、DMZ、DMSeの供給はそのまま、TMGのガスセル24のバルブ14を閉じて、ガスセル25からNH₃を熱分解した上で基板15に照射する。一方、基板ヒータ27によって基板15の温度を250~400℃に保持し、基板保持体13の回転速度を原料原子の基板15の表面への付着とマイグレーションのための時間が最も大きい原料種において、その時間を十分に取ることができる程度とする。

【0023】上記の半導体レーザの場合、n型クラッド層39の成長時は、DMZはガスセル20から、DMSeはガスセル26から、DMSはガスセル24から、TMGはガスセル25から熱分解した上で基板15に照射する。ここで、DMZ、DMS、DMSeの流量比は1:0.06:0.94程度に維持する。つぎに、活性層38の成長時は、ガスセル26の原料供給ラインをDMTeに切り換え、TMGのガスセル25のバルブ14を閉じる。ここで、DMZ、DMS、DMTeの流量比は1:0.65:0.35程度に維持する。つぎに、p型クラッド層37の成長時は、ガスセル26の原料供給ラインをDMSeに切り換え、ガスセル25の原料供給ラインをNH₃に切り換える。ここで、DMZ、DMS、DMSeの流量比は1:0.06:0.94程度に維持する。一方、基板ヒータ27によって基板15の温度を250~400℃に保持し、基板保持体13の回転速度を原料原子の基板15の表面への付着とマイグレーションのための時間が最も大きい原料種において、その時間を十分に取ることができる程度とする。

【0024】以上、この発明に係る原子層エピタキシー装置による2-6族化合物半導体およびその混晶の結晶成長方法を、発光ダイオード、半導体レーザを例に取って述べてきたが、3-5族化合物半導体およびその他の混晶等の場合も同様であり、この発明は適応する原料種およびその組合せは限定しない。

【図5】



8

【0025】なお、上述実施例においては、ガスセル20、24、26、25に供給する原料ガスを1種類としたが、複数種の原料ガスを所定の混合比で1つのガスセル20、24、26、25から供給してもよい。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、この発明に係る原子層エピタキシー装置においては、ガスセルと基板との距離を短くすることができるから、真空チャンバの容積を小さくすることができるばかりでなく、成長に寄与しない余剰ガスの比率を非常に小さくすることができるので、原料ガスの切替時間を短くすることができるとともに、複数の基板を同時に処理することができるため、原子層エピタキシーを極めて効率良く行なうことができる。また、バルブの開閉動作が必要なくなるから、ガス流量の変動がなくなり、原料ガスの安定な供給ができ、また機構動作が単純化され、装置の信頼性が向上する。このように、この発明の効果は顕著である。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る原子層エピタキシー装置を示す平断面図である。

【図2】図1に示した原子層エピタキシー装置の正断面図である。

【図3】図1に示した原子層エピタキシー装置の一部を示す平断面図である。

【図4】図1に示した原子層エピタキシー装置の一部を示す正断面図である。

【図5】発光ダイオードの基本構造図である。

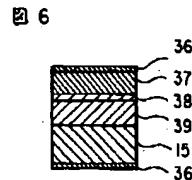
【図6】半導体レーザの基本構造図である。

【図7】従来の原子層エピタキシー装置を示す断面図である。

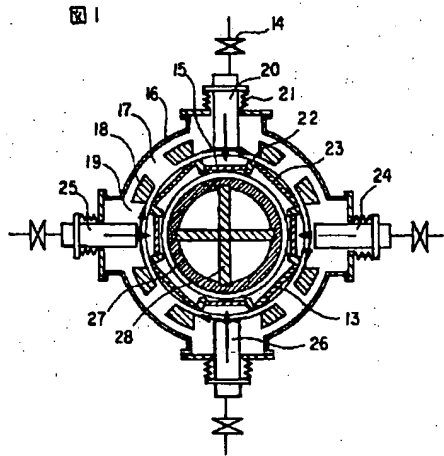
【符号の説明】

- 7…ガス導入管
- 8…ガス拡散板
- 15…基板
- 16…真空チャンバ
- 20、24、25、26…ガスセル

【図6】

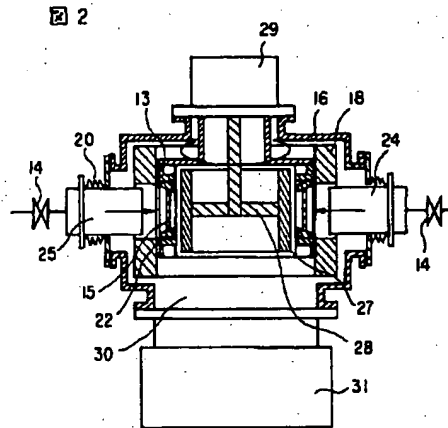


【図1】



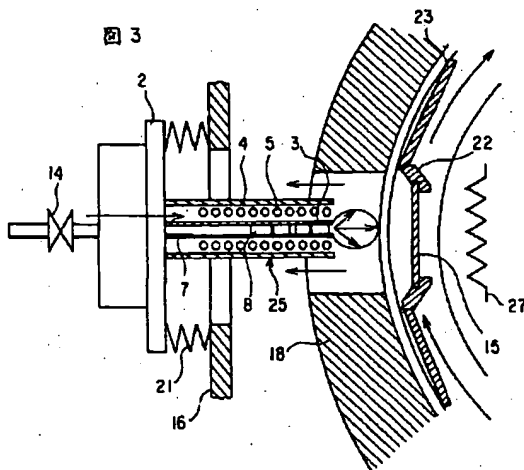
15……基板
16……真空チャンバ
20, 24, 25, 26……ガスセル

【図2】



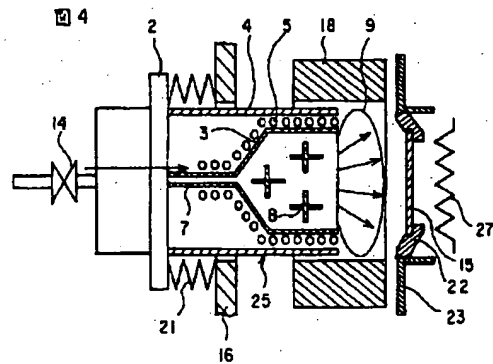
15……基板
16……真空チャンバ
24, 25……ガスセル

【図3】



7……ガス導入管
8……ガス拡散板
15……基板
16……真空チャンバ
25……ガスセル

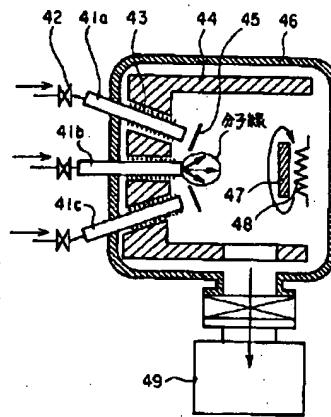
【図4】



7……ガス導入管
8……ガス拡散板
15……基板
16……真空チャンバ
25……ガスセル

【図7】

図7



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
H 0 1 L 33/00

識別記号 庁内整理番号
D 8934-4M

F I

技術表示箇所

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The atomic-layer-epitaxy equipment characterized by to irradiate two or more sorts of material gas by turns from a gas cell on a substrate, to arrange two or more above-mentioned gas cells in a vacuum chamber in atomic-layer-epitaxy equipment which repeats atomic layer epitaxy, to make a configuration of a delivery of the above-mentioned gas cell into a rectangle mostly, to form a gaseous-diffusion board in from a gas installation pipe of the above-mentioned gas cell before the above-mentioned delivery, and to rotate two or more above-mentioned substrates in the direction of a right angle to the diffusion direction of the above-mentioned gas cell.

[Claim 2] Atomic layer epitaxy equipment according to claim 1 characterized by holding during growth the above-mentioned material gas supplied from the above-mentioned gas cell to constant flow.

[Claim 3] Atomic layer epitaxy equipment according to claim 1 characterized by installing a gas cell to which dopant gas is supplied.

[Claim 4] Atomic layer epitaxy equipment according to claim 1 characterized by forming a heater in the above-mentioned gas cell.

[Claim 5] Atomic layer epitaxy equipment according to claim 1 characterized by the above-mentioned material gas being organic metal gas.

[Claim 6] Atomic layer epitaxy equipment according to claim 1 characterized by irradiating two or more sorts of above-mentioned material gas from the one above-mentioned gas cell at the above-mentioned substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the atomic layer epitaxy equipment for growing up high-concentration doping or the thin film by formation of the superstructure by atomic layer epitaxy, such as a compound semiconductor, the laminating of a periodic dissimilar material, and atomic layer doping.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the atomic layer epitaxy equipment (for example, JP,62-222628,A, JP,63-136616,A) used for formation of the superstructure by the atomic layer epitaxy using a self RIMITINGU device and the laminating of a periodic dissimilar material has basic composition as shown in drawing 7. That is, the inside of the vacuum chamber 46 is maintained by the ultra-high vacuum by evacuation equipment 49 and the shroud 44 cooled by liquid nitrogen temperature. The gas cells 41a-41c equipped with the heater 43 are installed in the vacuum chamber 46, a heater 43 performs the pyrolysis of the material gas in gas cell 41a-41c, and the flow rate of the material gas supplied from gas cells 41a-41c is controlled by the massflow controller and the bulb 42. Gas cells 41a-41c are countered, and the substrate 47 is arranged. Moreover, it has the shutter 45 for intercepting a molecular beam near the delivery of gas cells 41a-41c. On the other hand, in order that a substrate 47 may be heated by suitable crystal growth temperature and may acquire the temperature within a field, and the homogeneity of thickness at the substrate heater 48, the substrate heater 48 performs rotation movement.

[0003] In this atomic layer epitaxy equipment, atomic layer epitaxy is performed by controlling closing motion of the bulb 42 of each gas cells 41a-41c, and closing motion of a shutter 45. That is, the bulb 42 of gas cell 41a and a shutter 45 are made open, and after irradiating the material gas of the 1st sort at a substrate 47 and growing up one atomic layer, the bulb 42 of gas cell 41a and a shutter 45 are closed. After exhausting the material gas which remains in the vacuum chamber 46 next, an aperture and the material gas of the 2nd sort are irradiated to the bulb 42 of gas cell 41b, and a shutter 45 at a substrate 47. Thus, atomic layer epitaxy is performed irradiating the material gas of the 1st sort and the 2nd sort by turns, and the superstructure is formed. Moreover, when doping, while irradiating the material gas of the 1st sort, and the material gas of the 2nd sort, dopant gas is irradiated by gas cell 41c, or is irradiated at either and coincidence of the material gas of the 1st sort and the 2nd sort.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this atomic layer epitaxy equipment -- setting -- the whole surface of a substrate 47 -- crossing -- a molecular beam -- it can do -- **** -- since it is necessary to take a long distance of a substrate 47 and the delivery of gas cells 41a-41c in order to glare by uniform intensity distribution, the capacity of the vacuum chamber 46 also becomes large. Moreover, if the distance of a substrate 47 and the delivery of gas cells 41a-41c becomes long, the ratio of the molecular beam directly irradiated by the substrate 47 becomes small, and not almost all the material gas injected from gas cells 41a-41c must actually contribute to growth on a substrate 47, but must be exhausted as surplus gas. Therefore, what has the large amount of exhaust streams is not only needed for evacuation equipment 49, but in case material gas is switched, the purge timing for exhausting surplus gas becomes long. Moreover, only one substrate 47 can be processed by one growth. For this reason, the effectiveness of atomic layer epitaxy is low. Furthermore, if the count of a laminating is made [many] since the switching action of a bulb 42 and the switching action of a shutter 45 are required whenever it switches material gas, and speed of a switching action is carried out early, since it becomes the cause of failure, and the over shoot of a quantity of gas flow and undershoot arise in the case of the switching action of a bulb 42 and a shutter 45 and stable quantity-of-gas-flow control will become difficult, it is unreliable.

[0005] It was made in order that this invention might solve an above-mentioned technical problem, and capacity of a vacuum chamber can be made small, and it aims at being able to perform atomic layer epitaxy very efficiently, and offering reliable atomic layer epitaxy equipment.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain this purpose, two or more sorts of material gas irradiates by turns from a gas cell on a substrate, two or more above-mentioned gas cells are arranged in a vacuum chamber, a configuration of a delivery of the above-mentioned gas cell is mostly made into a rectangle, a gaseous-diffusion board forms in atomic-layer-epitaxy equipment which repeats atomic layer epitaxy in from a gas installation pipe of the above-mentioned gas cell before the above-mentioned delivery, and two or more above-mentioned substrates rotate in the direction of a right angle to the diffusion direction of the above-mentioned gas cell in this invention.

[0007] In this case, the above-mentioned material gas supplied from the above-mentioned gas cell may be held to constant flow

during growth.

[0008] Moreover, a gas cell to which dopant gas is supplied may be installed.

[0009] Moreover, a heater may be formed in the above-mentioned gas cell.

[0010] Moreover, it is good also considering the above-mentioned material gas as organic metal gas.

[0011] Moreover, two or more sorts of above-mentioned material gas may be irradiated from the one above-mentioned gas cell at the above-mentioned substrate.

[0012]

[Function] In this atomic layer epitaxy equipment, since distance of a gas cell and a substrate can be shortened since the molecular beam of uniform reinforcement can be irradiated over the whole substrate surface by moving a substrate in the direction of a right angle to the diffusion direction of a gas cell, and material gas can be switched by rotation of a substrate, the switching action of a bulb and a shutter becomes unnecessary.

[0013]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to details.

[0014] Plane section drawing showing the atomic layer epitaxy equipment which drawing 1 requires for this invention, the positive cross section of the atomic layer epitaxy equipment which showed drawing 2 to drawing 1, plane section drawing showing some atomic layer epitaxy equipments which showed drawing 3 to drawing 1, and drawing 4 are the positive cross sections showing some atomic layer epitaxy equipments shown in drawing 1. The substrate rolling mechanism 29 is installed in the upper part of the cylinder-like vacuum chamber 16, and the substrate supporter 13 rotates by the substrate rolling mechanism 29. The shield board 23 arranged between the substrate holder 22 and the substrate holder 22 is attached in the substrate supporter 13, and two or more substrates 15 are held at the substrate holder 22, respectively. Moreover, between the substrate supporter 13 and the wall of the cylinder-like shroud 18, few [the degree in which it does not interfere] crevices are prepared. Gas cells 20, 24, 26, and 25 are attached in the side of the vacuum chamber 16 through bellows 21, and can choose now the distance of gas cells 20, 24, 26, and 25 and a substrate 15. The gas cell inlet 19 for making gas cells 20, 24, 26, and 25 counter a substrate 15 directly is established in the side of a shroud 18. Moreover, the exhaust port 17 is established between each gas cell inlet 19 at the shroud 18. The substrate heater 27 with a cylinder-like heating surface is held by the heater attachment component 28 arranged in the center of the vacuum chamber 16, and the substrate heater 27 carries out radiation heating of the rotating substrate 15 from the back. Here, since it is not necessary to make it rotate with a substrate 15, the substrate heater 27 is immobilization. Moreover, the material gas emitted to the vacuum chamber 16 and the emission gas from the configuration member inside the vacuum chamber 16 are exhausted by the exterior of the vacuum chamber 16 with evacuation equipment 31 with the low ultimate-pressure force with the large and amounts of exhaust streams, such as a turbo molecular pump connected to the exhaust port 30 of the lower part of the vacuum chamber 16, and a diffusion pump. Furthermore, the long side of the configuration of the delivery of gas cells 20, 24, 26, and 25 is a rectangle [at least] longer than the diameter of a substrate 15, and the gaseous diffusion board 8 is arranged inside after passing a bulb 14 and the gas installation pipe 7, and material gas passes through the gaseous diffusion zone surrounded with the gas shield board 3, and is emitted. With the gaseous diffusion board 8, the intensity distribution of the molecular beam 9 at the time of passing through a gaseous diffusion zone turn into distribution gently-sloping to a lengthwise direction, and are mostly irradiated by the substrate 15 at homogeneity. When it is material gas which needs a pyrolysis, this gaseous diffusion zone is heated at a heater 5 beyond a predetermined pyrolysis temperature. The heat-shield board 4 is formed in the outside of a heater 5.

[0015] In order to perform atomic layer epitaxy, irradiating the material gas of sort [1st] - the 4th sort by turns with this atomic layer epitaxy equipment In the condition of having rotated to the clockwise rotation of drawing 1 with constant speed (speed which can fully take the time amount in a raw material kind with largest adhesion on the surface of the substrate 15 of a raw material atom and time amount for migration), the substrate supporter 13 The quantity of gas flow supplied to gas cells 20, 24, 26, and 25 is held uniformly, and the material gas of sort [1st] - the 4th sort is irradiated from gas cells 20, 24, 26, and 25 at a substrate 15. Here, since a substrate 15 moves in the diffusion direction of a gas molecule line, and the right-angled direction, a molecular beam can be irradiated by uniform intensity distribution over the whole surface of a substrate 15, and the pressure of the abbreviation closed space formed with the wall surface, the substrate 15, and the shield board 23 of a shroud 18 will be in equilibrium. Furthermore, the surplus gas which was not directly irradiated by the substrate 15 and the gas re-emitted from the surface of a substrate 15 adhere to the wall surface of a shroud 18, or is emitted from the crevice between gas cells 20, 24, 26, and 25 and a shroud 18, and is exhausted by evacuation equipment 31. Moreover, the shield board 23 prevents a surroundings lump of the material gas to the center section of the vacuum chamber 16. Furthermore, since the exhaust port 17 is established between each gas cell inlet 19 at the shroud 18 and the material gas which remains on the surface of a substrate 15 can be discharged in the process rotated while a substrate 15 counters gas cells 20, 24, 26, and 25, the cross contamination between each material gas can be prevented.

[0016] In this atomic layer epitaxy equipment, like the atomic layer epitaxy equipment shown in drawing 7 Since suitable diffusion space for securing the homogeneity of the intensity distribution of the gas molecule line to a substrate 15 is not needed and distance at a substrate 15 and the tip of gas cells 20, 24, 26, and 25 can be made sufficiently small Since it not only can make capacity of the vacuum chamber 16 small, but the surplus gas which is not directly irradiated by the substrate 15 decreases, the great portion of material gas supplied to gas cells 20, 24, 26, and 25 will contribute to growth of a thin film. Therefore, when performing atomic layer epitaxy-growth, it ends with the very slight material gas amount of supply called a part degree for one atomic layer theoretically. This is very important, in order to maintain the pressure of the abbreviation closed space formed with the wall surface, the substrate 15, and the shield board 23 of a shroud 18 in the low condition and to lessen mixing of the impurity to the thin film under growth. Moreover, since the adhesion and crystallization of a raw material atom on the field of a substrate 15 become are hard to be checked by gas unrelated to growth, a crystal defect leads to obtaining few good thin films also at a low growth temperature.

[0017] Moreover, in this atomic layer epitaxy equipment, since the ratio of the surplus gas which does not contribute to growth can be made very small and two or more substrates can be processed to coincidence while being able to shorten switching time of material gas, atomic layer epitaxy can be performed very efficiently. Here, the membrane formation effectiveness of the atomic layer epitaxy equipment shown in the membrane formation effectiveness and drawing 7 of the atomic layer epitaxy equipment shown in drawing 1 etc. is compared. If [make into T3 purge timing of the residual gas which requires the irradiation time of the material gas of the 1st sort in the atomic layer epitaxy equipment which showed the count of change over of material gas until it becomes predetermined thickness to S and drawing 7 in the case of T2 and change over of material gas of the irradiation time of the material gas of T1 and the 2nd sort, and] $T1 > T2$ Since growth in the case of the atomic layer epitaxy equipment shown in drawing 7 is performed in series, the time amount required for obtaining predetermined thickness is set to $S(T1 + T2 + 2T3)$ per substrate. On the other hand in the atomic layer epitaxy equipment shown in drawing 1 etc., the rotational speed of a substrate 15 is set up according to the irradiation time T1 of the material gas of the 1st sort with the necessity of taking long irradiation time. The time amount which will require time amount until it makes a substrate 15 counter the following gas cells 20, 24, 26, and 25 for obtaining predetermined thickness if the installation number of sheets of the substrate 15 in T four and atomic layer epitaxy equipment is set to K serves as $S\{K(T1 + T\text{ four})\}/K = S(T1 + T\text{ four})$ per substrate. That is, the time amount of $S\{T2 + (2T3 - T\text{ four})\}$ is reducible. For example, since it is necessary to switch about 1800 times of material gas in order to obtain 1-micrometer thickness by atomic layer epitaxy in GaAs of 3-5 group whose lattice constant is about 5.6Å, or two to 6 group's ZnSe, reducible time amount is very large. That is, if $S = 1800$ times is taken for $T2 = 7s$, $T3 = 10s$, and $T\text{-four} = 1s$, 14.5h [per substrate] time amount is reducible. Moreover, with the atomic layer epitaxy equipment shown in drawing 1 etc., since rate-limiting [of the rotational speed of the substrate supporter 13] is carried out by the irradiation time of material gas with the necessity of taking the longest irradiation time, even if the class of material gas increases, processing speed has the advantage of not increasing.

[0018] In addition, compared with the attachment coefficient of a heteroatom, its attachment coefficient of the same atom is far small, and if the atomic layer epitaxy equipment concerning this invention is a raw material kind in which the mutual laminating in an atomic layer unit is possible, efficient atomic layer epitaxy is possible for it irrespective of the organic substance and an inorganic substance. Moreover, since the same is said of atomic layer doping, the controllability of doping concentration not only improving but high-concentration doping is possible.

[0019] Below, a 2-6 group compound semiconductor is explained to an example about the crystal growth method by the atomic layer epitaxy equipment concerning this invention.

[0020] The compound semiconductor of wideband GYAPU which consists of combination of Zn and Cd which are 2 ***** , and Se, S and Te which are 6 ***** can have the band structure of a direct transition mold, and can take out 0.4-0.5-micrometer short wave Nagamitsu comparatively easily by the exposure of an electron ray and a laser beam. Moreover, the application as an efficient short wavelength visible light emitting device material is expected by presentation control of a configuration element from forbidden-band width of face being changeable in 1.5-3.8eV etc. For example, in the case of light emitting diode, element structure as shown in drawing 5 can be considered. In drawing 5 , p type layer 33 is made to carry out sequential growth of these at a substrate 15 using what doped N of 5 group element to ZnSe using what doped Ga of 3 group element in n type layer 34 at ZnSe using the n mold GaAs, and an electrode 32 is formed. Moreover, in the case of semiconductor laser, basic structure as shown in drawing 6 can be considered. The application to the semiconductor laser whose theoretical oscillation wavelength indicated by "optics, the 20th volume, No. 4, and 216-217 pages (1991)" as an example is 0.52 micrometers is explained. In drawing 6 , a substrate 15 is made to carry out sequential growth of these at n mold cladding layer 39 using what doped N of 5 group element to the mixed crystal of ZnSse at the barrier layer 38 at p mold cladding layer 37 using the mixed crystal of ZnSte using what doped Ga of 3 group element to the mixed crystal of ZnSse using the n mold GaAs, double hetero structure is formed, and an electrode 36 is formed. Each class is formed for acquiring grid adjustment with the substrate 15 of GaAs with such 3 yuan mixed crystal, and it is desirable to set [in / for the presentation ratio of S and Se / ZnSse of 65:35 and p mold cladding layer 37] the presentation ratio of S and Se to 6:94 for the presentation ratio of S and Te in ZnSte of 6:94 and a barrier layer 38 in ZnSse of n mold cladding layer 39. Here, using organic metal gas, such as DMSe, DMS, and DMTe, as a raw material of Se, S, and Te which are DMZ and 6 ***** as a raw material of Zn which is for example, 2 ***** , after pyrolyzing by each gas cell, a substrate 15 is irradiated. Using organic metal gas, such as TMG, as a raw material of Ga which is the dopant of n mold, using NH3 gas as a raw material of N which is the dopant of p mold, after pyrolyzing by each gas cell, a substrate 15 is irradiated.

[0021] The atomic layer epitaxy equipment concerning this invention explains below light emitting diode or semiconductor laser which was explained above about how it is made to grow up.

[0022] DMZ irradiates a substrate 15, after a gas cell 20 to DMSe pyrolyzes a gas cell 26 to TMG from a gas cell 24 at the time of growth of n type layer 34 in the case of the above-mentioned light emitting diode. Here, the flow rate of DMZ and DMSe is maintained about to 1:1. Next, supply of DMZ and DMSe remains as it is, and the bulb 14 of the gas cell 24 of TMG is closed at the time of growth of p type layer 33, and after pyrolyzing NH3 from a gas cell 25, it irradiates a substrate 15. On the other hand, the temperature of a substrate 15 is held at 250-400 degrees C at the substrate heater 27, and let rotational speed of the substrate supporter 13 be the degree which can fully take the time amount in a raw material kind with largest adhesion on the surface of the substrate 15 of a raw material atom and time amount for migration.

[0023] In the case of the above-mentioned semiconductor laser, at the time of growth of n mold cladding layer 39, after DMSe pyrolyzed DMZ from the gas cell 20 and a gas cell 26 to DMS pyrolyzes a gas cell 24 to TMG from a gas cell 25, a substrate 15 is irradiated. Here, the flow rate of DMZ, DMS, and DMSe is maintained about to 1:0.06:0.94. Then, closing feeding Rhine of a gas cell 26, it closes the bulb 14 of a switch and the gas cell 25 of TMG to DMTe at the time of growth of a barrier layer 38. Here, the flow rate of DMZ, DMS, and DMTe is maintained about to 1:0.65:0.35. Next, at the time of growth of p mold cladding layer 37,

feeding Rhine of a gas cell 26 is switched to DMSe, and it switches feeding Rhine of a switch and a gas cell 25 to NH₃. Here, the flow rate of DMZ, DMS, and DMSe is maintained about to 1:0.06:0.94. On the other hand, the temperature of a substrate 15 is held at 250-400 degrees C at the substrate heater 27, and let rotational speed of the substrate supporter 13 be the degree which can fully take the time amount in a raw material kind with largest adhesion on the surface of the substrate 15 of a raw material atom and time amount for migration.

[0024] As mentioned above, although the crystal growth method of the 2-6 group compound semiconductor by the atomic layer epitaxy equipment concerning this invention and its mixed crystal was taken to light emitting diode, and semiconductor laser was taken for the example and stated, the same is said of the case of a 3-5 group compound semiconductor, other mixed crystal, etc., and the raw material kind with which this invention is adapted, and its combination are not limited.

[0025] In addition, in the above-mentioned example, although the material gas supplied to gas cells 20, 24, 26, and 25 was made into one kind, two or more sorts of material gas may be supplied from one gas cells 20, 24, 26, and 25 with a predetermined mixing ratio.

[0026]

[Effect of the Invention] Since distance of a gas cell and a substrate can be shortened, the ratio of the surplus gas which it not only can make capacity of a vacuum chamber small, but does not contribute it to growth can be made very small and two or more substrates can be processed to coincidence in the atomic layer epitaxy equipment concerning this invention while being able to shorten switching time of material gas as explained above, atomic layer epitaxy can be performed very efficiently. Moreover, since the switching action of a bulb becomes unnecessary, fluctuation of a quantity of gas flow is lost, and stable supply of material gas can be performed, and device actuation is simplified, and the reliability of equipment improves. Thus, this effect of the invention is remarkable.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is plane section drawing showing the atomic layer epitaxy equipment concerning this invention.

[Drawing 2] It is the positive cross section of the atomic layer epitaxy equipment shown in drawing 1 .

[Drawing 3] It is plane section drawing showing some atomic layer epitaxy equipments shown in drawing 1 .

[Drawing 4] It is the positive cross section showing some atomic layer epitaxy equipments shown in drawing 1 .

[Drawing 5] It is basic structural drawing of light emitting diode.

[Drawing 6] It is basic structural drawing of semiconductor laser.

[Drawing 7] It is the cross section showing conventional atomic layer epitaxy equipment.

[Description of Notations]

7 -- Gas installation pipe

8 -- Gaseous diffusion board

15 -- Substrate

16 -- Vacuum chamber

20, 24, 25, 26 -- Gas cell

[Translation done.]